



## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94105927.8

[43]公开日 1995年12月27日

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01J 23/72

[22]申请日 94.6.4

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学  
研究院

[72]发明人 章立山 李向伟 王海京

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所  
代理人 屈定秀

B01J 23/80 B01J 23/85

B01J 21/06

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 制备1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯的催化  
剂

[57]摘要

一种气相氢化制备1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯的催化剂，具有如下通式： $Cu_aZnCr_bM_cO_x$ ，其中a=0.1—10，b=0.1—5，c=0.1—5，分别表示Cu、Cr、M的原子数，X是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数，M是选自IVB族中的一种元素，最好是Zr元素。该催化剂是用常规沉淀法制得，具有高的活性，选择性和稳定性。

(BJ)第1456号

# 权利要求书

1. 一种气相氢化制备1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯的催化剂，其特征在于，该催化剂具有如下通式： $Cu_aZnCr_bM_cO_x$ ，其中  $a=0.1-10$ 、 $b=0.1-5$ 、 $c=0.1-5$ ，分别表示Cu、Cr、M的原子数，M是选自IVB族中的一种元素，X是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数。

2. 根据权利要求1所说的催化剂，其特征在于M是Zr元素。  
3. 根据权利要求1所说的催化剂，其特征在于 $a=0.1-5$ 。  
4. 根据权利要求1所说的催化剂，其特征在于该催化剂是用常规沉淀法制得的，其制备步骤是：

(1) 将Cu、Zn、Zr盐以及铬酸酐按照该催化剂的组成比例溶解在脱离子水中，制成混合物浓度为20-50m%的溶液，在搅拌下与碱混合，发生共沉淀作用，控制溶液的pH值=5-7，然后，经过滤、洗涤、干燥、焙烧成型制得催化剂母体；  
(2) 将催化剂母体在氢气或用惰性气体稀释的氢气中，在0.1-2.0MPa压力下，于150-300℃还原5-40小时。  
5. 根据权利要求4所说的催化剂，其特征在于(1)中所说的碱为氨水。

## 说 明 书

### 制备1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯的催化剂

本发明涉及一种制备1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯的催化剂，具体地说是一种气相氢化制备1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯的催化剂。

1,4-丁二醇是一种重要的有机化工原料，主要用于生产聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)、聚氨酯、γ-丁内酯和四氢呋喃。

γ-内酯是一种优良的高沸点溶剂和重要的精细化工和有机化工原料。

关于1,4-丁二醇和γ-丁内酯的制备方法报导较多，但从顺丁烯二酸酐和/或顺丁烯二酸和/或丁二酸酐和/或丁二酸和/或它们的烷基酯，通过气相氢化的方法制1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯，被认为是诸多制备方法中最具有竞争力的方法之一，与该方法配套使用的非贵金属催化剂也有大量报导。如BP1168220报导了用Cu-Zn催化剂由顺丁烯二酸二丁酯通过气相催化氢化制备γ-丁内酯，以顺丁烯二酸烷基酯为原料制备γ-丁内酯的催化剂还有Cu-Zn-Cr催化剂(CS171623)、Cu-Zn-Cr-Al催化剂(SU1022969)；EP143634报导了用Cu-Cr基催化剂，由顺丁烯二酸二乙酯通过气相催化氢化制备1,4-丁二醇的方法；CN1058400报导了以顺丁烯二酸酐为原料，以Cu-Zn-Al混合氧化物为催化剂，制备γ-丁内酯的方法，平2-25434、平2-233632分别报导了以Cu-Zn混合氧化物和Cu-Mn混合氧化物为催化剂制备1,4-丁二醇的方法。但是上述催化剂用于顺丁烯二酸酐或丁二酸酐或它们的烷基酯时，反应原料进料空速均不高，例如以1,4-丁二醇为目的产物时，顺丁烯二酸酐液体体积进料空速(LHSV)均小于0.06小时<sup>-1</sup>。

据WO9116132报导，使用Cu-Zn-Al催化剂，由顺丁烯二酸酐气相

催化氢化制备  $\gamma$ -丁内酯，可获得较高的产率，但是使用该催化剂时，经常需要在400-525℃高温条件下活化，从而增加了工业化的难度。

本发明的目的是提供一种新的气相氢化制备1,4-丁二醇和/或  $\gamma$ -丁内酯的非贵金属催化剂，使用它可以提高由顺丁烯二酸酐和/或顺丁烯二酸和/或丁二酸和/或丁二酸酐和/或它们的烷基酯制备1,4-丁二醇和/或  $\gamma$ -丁内酯的催化活性、选择性和稳定性。

本发明所述催化剂具有如下通式：



其中，M是选自IVB族中的一种元素，最好是Zr元素，a、b、c分别表示Cu、Cr、M的原子数，其控制范围为：

a=0.1-10，最好是0.1-5；

b=0.1-5；

c=0.1-5；

X是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数。

本发明所述催化剂的制备方法是常规共沉淀法，该方法包括下列步骤：

(1) 将Cu、Zn、Zr盐，最好是Cu、Zn、Zr硝酸盐或碳酸盐以及铬酸酐，按照该催化剂的组成比例溶解在脱离子水中，制成混合物浓度为20-50m%的溶液，在搅拌下与碱混合，最好是与氨水混合，发生共沉淀作用，控制溶液pH值=5-7，洗涤后，于100-120℃干燥10-15小时，在350-500℃焙烧20-30小时，其后，经成型制得催化剂母体；

(2) 将催化剂母体在氢气或用惰性气体稀释的氢气中，在0.1-2.0MPa压力下，于150-300℃还原5-40小时。

本发明催化剂显著特点之一是具有较高的活性。例如，以顺丁

烯二酸酐为原料, 使用本发明催化剂, 在液体体积进料空速(LHSV)为0.1小时<sup>-1</sup>, 反应压力为6MPa的条件下, 其转化率达100%, 1,4-丁二醇的选择性达90摩尔%以上, 而使用已有技术所述催化剂, 在其它条件都相同的情况下, 要达到同样的效果, LHSV均不大于0.06小时<sup>-1</sup>。

本发明催化剂的另一特点是, 在反应原料近乎完全转化的情况下, 可以通过调节反应条件, 使反应产物的选择性朝着所希望的方向转移。例如以顺丁烯二酸二乙酯为原料, 使用本发明催化剂, 在LHSV为0.8小时<sup>-1</sup>, 反应压力为7MPa条件下, 1,4-丁二醇的选择性达70摩尔%以上, 其余为γ-丁内酯和四氢呋喃, 如果将反应压力降至1.0MPa, 其它条件不变, 则γ-丁内酯的选择性达85摩尔%以上, 其余主要为1,4-丁二醇和四氢呋喃。如果以顺丁烯二酸酐为原料, 调节反应条件, 1,4-丁二醇和γ-丁内酯的选择性分别都能达到90摩尔%以上。

本发明催化剂的第三个特点是具有较好的稳定性, 即较长的连续运转时间。例如, 在由顺丁烯二酸二丁酯制备γ-丁内酯的过程中, 使用本发明催化剂, 在不必采用任何再生技术, 而且基本上没有提温的情况下, 累计进料1000小时以上, γ-丁内酯的选择性仍保持在90摩尔%以上不变, 如图1所示(图1中, GBL表示γ-丁内酯)。

此外, 本发明催化剂还可以使用反应回收的原料。

总之, 采用本发明催化剂进行气相氢化反应制备γ-丁内酯和1,4-丁二醇时, 由于催化剂性能优良, 既可以提高产品收率, 降低生产成本, 还可以随市场需求的变化, 方便地调节主产品方向。

图1描绘了以顺丁烯二酸二丁酯为原料, 使用本发明例1所述催化剂, 制备γ-丁内酯1000小时稳定性试验曲线图。①表示γ-丁内酯的选择性(GBL表示γ-丁内酯); ②表示反应温度; ③表示顺丁烯二

酸二丁酯的转化率。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

#### 实例 1

将261克硝酸铜(化学纯, 北京化工厂), 298克硝酸锌(化学纯, 北京化工厂), 116克铬酸酐(化学纯, 北京化工厂)和134克硝酸锆(化学纯, 北京化工厂), 溶于1000毫升脱离子水中(Zn、Cu、Cr、Zr原子比为1:1.08:1.16:0.6), 然后, 在搅拌下与氯水混合, 发生共沉淀作用, 控制溶液pH=6±1, 过滤、洗涤于110℃±10℃干燥12小时, 然后在400±50℃焙烧24小时, 制成催化剂母体。取62.5毫升, 粒度为2.5毫米×2毫米, 压碎强度100±50牛顿/厘米的该催化剂母体装填到内径为Φ23毫米, 长度为1000毫米的不锈钢管式反应器中, 用氮气吹扫反应系统, 并将反应系统充压到0.3MPa, 通入用氮气稀释的氢气, 氢气浓度由2V01%逐渐提高到100V01%, 同时, 将反应器由室温缓慢地升到280℃, 总还原时间约为36小时, 最后将反应器温度降到反应温度, 以顺丁烯二酸二丁酯为反应原料(工业纯, 浙江建德有机化工厂), 在液体体积进料空速为0.4小时<sup>-1</sup>, 氢/酯摩尔比为122:1, 反应温度222℃, 反应压力0.3MPa条件下, 连续运转1000小时, 取样进行色谱分析, 结果见图1, 由图1可以看出: 顺丁烯二酸二丁酯单程转化率和γ-丁内酯的选择性均保持在95摩尔%以上, 说明催化剂具有高活性, 选择性和稳定性。

#### 实例 2

除了以从实例1的反应产物中蒸出γ-丁内酯后的釜底馏分(色谱组成为: 丁二酸二丁酯84m%, γ-丁内酯9m%, 1,4-丁二醇4m%, 正丁醇1m%, 其它2m%)代替顺丁烯二酸二丁酯作为反应原料, 以用过

的催化剂代替新鲜催化剂，反应温度为235℃，反应压力为1MPa连续反应两天外，其余条件同实例1，试验结果是：丁二酸二丁酯单程转化率95摩尔%，γ-丁内酯选择性93摩尔%，由此可以看出：本发明催化剂还可以使用反应回收的原料，即未转化的反应物循环使用，对反应转化率和选择性均无影响。

#### 实例3

取粒度为40-80目按实例1方法制备的催化剂母体2毫升，装入内径为5毫米，长度为150毫米的不锈钢管式反应器中，用氮气吹扫反应系统，并将反应系统充压到1MPa，然后以35立升/小时流量向反应器中通入氢气，同时以平均升温速度为110℃/小时的速度将反应器由室温升到300℃，并在300℃保持2小时。将反应器降温，向反应器中通入顺丁烯二酸二乙酯和氢气，在反应温度为210-220℃，反应压力为7.0MPa，液体体积进料空速为0.6小时<sup>-1</sup>，H<sub>2</sub>/酯摩尔比为224:1的条件下，连续反应700小时，色谱分析结果：反应单程转化率保持在90摩尔%以上，1,4-丁二醇选择性保持在70摩尔%以上，γ-丁内酯的选择性为20摩尔%左右，其余主要为四氢呋喃。

#### 实例4

除了反应压力为1MPa，连续反应150小时以外，其它条件同实例3，反应结果：顺丁烯二酸二乙酯单程转化率保持在90摩尔%以上，γ-丁内酯选择性保持在85摩尔%以上，其余主要为四氢呋喃和1,4-丁二醇。

比较例3和例4，可以看出：通过调节反应压力，可以使反应产物的选择性朝着所希望的方向转移。

### 实例 6-9

在实例 3 所述装置上, 评价表 1 中所列催化剂。除了催化剂组成, 反应温度和连续反应时间外, 其余同实例 3, 试验结果见表 1。

表 1

实例 编号	催化剂组成(原子比)				反应 温度 ℃	转化率 (摩尔%)	选择性(摩尔%)		
	Zn	Cu	Cr	Zr			1,4-丁 二醇	γ-丁 内酯	四氢呋 喃
5	1	1.60	1.16	1.50	210	99.4	78.4	18.3	3.3
6	1	1.08	1.16	1.00	220	99.5	72.5	25.1	2.4
7	1	0.74	0.47	1.50	220	95.2	71.3	23.8	4.9
8	1	2.12	1.16	0.50	230	99.1	57.8	29.2	13.0
9	1	1.43	1.85	0.60	250	98.3	27.0	49.0	24

### 实例 10

取粒度为 26-50 目按实例 1 方法制备的催化剂母体 2.7 毫升, 装入内径为 10 毫米、长度为 500 毫米的不锈钢管式反应器中, 用氮气吹扫反应系统, 并充压到 2MPa, 然后以 30 立升/小时流量向反应器通入

氢气,同时以平均升温速度为50℃/小时的速度将反应器由室温升到280℃,并在280℃保持2小时,将反应器降温,向反应器中通入顺丁烯二酸酐和γ-丁内酯的混合物(顺丁烯二酸酐与γ-丁内酯的摩尔比为1:1),在反应温度为230℃,反应压力为6MPa,顺丁烯二酸酐液体进料空速为0.1小时<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>/酐摩尔比为410:1条件下进行反应,取样进行色谱分析,反应结果见表2。

表2

连续运转 时间 (小时)	转化率 (摩尔%)	选择性(摩尔%)			
		四氯呋喃	正丁醇	1,4-丁二醇	γ-丁内酯
14	100	16	4	80	
16	100	14	3	83	
22	100	12	3	85	
28	100	12	3	85	
36	100	11	3	86	
42	100	10	2	88	
48	100	11	2	87	
56	100	8	2	90	
60	100	8	2	90	
69	100	7	2	91	
93	100	7	2	91	
106	100	7	2	91	
115	100	7	2	91	
124	100	7	2	91	
139	100	7	2	91	
161	100	8	2	90	
163	100	7	1	92	
172	100	7	1	92	
174	100	6	1	93	
176	100	6	1	78	15

对比例

除了催化剂中不含Zr, 反应温度为223℃以外, 其它条件同实例10, 反应结果见表3。

由表2、3可以看出: 本发明催化剂与对比例所述催化剂比较, 具有较好稳定性。

表3

连续运转 时间 (小时)	转化率 (摩尔%)	选择性(摩尔%)			
		四氢呋喃	正丁醇	1,4-丁二醇	γ-丁内醇
10	100	19	4	77	
13	100	9	4	87	
16	100	9	3	88	
22	100	6	2	92	
28	100	7	2	91	
36	100	7	1	92	
42	100	6	1	93	
45	100	7	1	84	8
48	100	7	1	81	11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**